ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 OCTOBRE 1919.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON GUIGNARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

SPECTROSCOPIE. — *Remarques sur la constitution de l'atome et les propriétés des spectres de bandes.* Note (¹) de M. H. DESLANDRES.

Cette Note est la suite de celles publiées sous le même titre dans les *Comptes rendus* de cette année, en mai et juin.

I. On a vu que la distribution des raies et bandes dans un spectre de bandes résolubles est réglée par la formule suivante (6), qui est la somme algébrique de trois progressions arithmétiques fondamentales

$$(6) \quad \nu = \pm\left[\frac{F(np)}{2}\times m^2 + f_1(np)\times m\right] + \left[\frac{B}{2}\times n^2 + b_1 n\right] - \left[\frac{C}{2}\times p^2 + c_1 p\right] \pm K.$$

ν étant la fréquence de la vibration; m, n, p étant les nombres entiers successifs, positifs et négatifs; F et f_1 étant des fonctions simples; B, C, b_1, c_1 étant des constantes. Les variations des paramètres n et p donnent les arêtes des diverses bandes, ou tout au moins leur milieu, lorsque la bande n'a pas d'arête nette; les variations de m donnent les raies qui composent la bande, c'est-à-dire la bande elle-même.

D'ailleurs le spectre de bandes est représenté non par une seule formule, mais par plusieurs formules (6) distinctes et souvent très voisines; car chaque bande comprend en général plusieurs séries de raies enchevêtrées qui sont en progression arithmétique. Les bandes de même origine ont le même nombre de séries disposées de la même manière; et la distribution de ces séries, qui a ses lois, sera l'objet d'une Note spéciale.

(¹) Séance du 29 septembre 1919.

Les bandes des divers corps, résolues en raies fines, ont d'ailleurs des différences notables et Konen ([1]) les a divisées en trois classes. Les bandes des deux premières classes sont dégradées d'un seul côté, avec une arête nette de l'autre côté, les raies arêtes étant distribuées suivant la loi arithmétique. Dans la première classe, toutes les raies de la bande sont réparties en séries arithmétiques, et les formules (6) correspondantes sont très voisines. Dans la deuxième classe, l'arête est nette et visible seulement avec une faible dispersion; une petite partie des raies est en série arithmétique; une autre partie a ses raies équidistantes, et les raies restantes sont distribuées sans ordre apparent, les bandes du même spectre étant d'ailleurs toutes semblables. Les formules (6) qui les représentent sont alors assez différentes, au moins par le premier terme. Sur les 17 spectres de bandes à trois paramètres énumérés dans la Note de juin dernier, 14 au moins appartiennent à la première classe, et deux au moins, le premier groupe de l'azote (d'après Croze et Birge) et le spectre de l'iode (Hasselberg), sont à ranger dans la deuxième classe. Enfin la troisième classe de Konen comprend les bandes sans arête, dégradées dans les deux sens.

Je propose de comprendre aussi dans les trois classes les bandes non résolubles en raies fines, qui, la plupart, sont dégradées dans les deux sens. La position de la bande est exprimée par la fréquence de son milieu ou de sa partie la plus intense, et le spectre entier peut encore être représenté par une formule (6) privée, il est vrai, des termes en m.

Dans l'ensemble, les raies et bandes à intervalles constants, les raies et bandes à intervalles en série arithmétique, sont également fréquentes et plus ou moins mélangées.

II. Tous les spectres de bandes d'émission ou d'absorption, résolus ou non en raies fines, peuvent donc être rattachés à la formule générale (6). Lorsque les raies ou les bandes sont équidistantes, la formule est plus simple et ne comprend pas les termes en m^2, n^2 ou p^2; les spectres d'absorption du toluène et de l'acide sulfureux ont été cités comme exemples.

Or, dans une Note récente ([2]), Baly et Garrett ont représenté le premier groupe ultraviolet de l'acide sulfureux par la formule

$$\nu = 2,73 \times m + 223,225 \times n + 33751,6.$$

Les bandes sont dégradées dans les deux sens et formées de raies équi-

---

([1]) Dans son livre *Das Leuchten der Gase and Dämpfe* qui expose fort bien les résultats acquis en 1913 sur les spectres de lignes et de bandes.

([2]) *Philosophical Magazine*, vol. 31, 1916, p. 505.

distantes. Mais on peut aller plus loin, et, d'après les données des mêmes auteurs, réunir dans une formule unique ce groupe ultraviolet et les six larges bandes d'absorption du même corps, relevées par Coblentz dans l'infra-rouge. On ajoute un terme en p qui donne le milieu des sept groupes ou bandes, et l'on a

$$(7) \qquad \nu = 2{,}73 \times m + 223{,}25 \times n + 192{,}866 \times p,$$

m variant de -44 à $+37$, n de -7 à $+13$, et p ayant les valeurs 5, 6, 7, 9, 13, 16 et 175.

Il faut noter seulement que les six bandes infra-rouges ne sont pas encore résolues en raies fines, à cause de l'insuffisance de nos moyens d'investigation dans la partie calorifique. De toute façon, ces bandes infra-rouges (de $p = 5$ à $p = 16$) et le groupe ultra-violet ($p = 175$), considérées dans leur ensemble et exprimées en fréquences, se suivent comme les nombres entiers successifs, et donc comme les harmoniques successifs d'une verge qui vibre dans le sens longitudinal.

La même propriété se retrouve dans les nombreux spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence des composés organiques, étudiés actuellement de tous côtés. Les premiers résultats, dus à Abney, Hartley, Julius, Baly, Coblentz, Hantzsch, Victor Henry, etc., sont de première importance. Les atomes et groupes d'atomes, appelés autrefois *radicaux* (tels que CH^2, CO, OH), qui forment la molécule organique complexe, y conservent une sorte d'individualité et imposent dans le spectre du composé leurs vibrations et bandes particulières, qui, une fois connues, servent à les déceler. De plus les fréquences ν de ces bandes sont souvent les multiples de la fréquence b_1 d'une même bande infra-rouge; ce qui conduit à la formule $\nu = b_1 n$, n étant un nombre entier.

Les auteurs précédents expliquent cette distribution très simple des vibrations par des considérations ingénieuses appuyées sur la théorie des quanta. En ce qui me concerne, je n'abandonne pas ma conception première de ces phénomènes, exposée en 1886 et 1887 (¹), et je m'attache surtout aux analogies manifestes de ces spectres de bandes avec le mouvement vibratoire le plus général d'un corps sonore; ce qui conduit à un mécanisme intime de la molécule plus facile à comprendre et à une explication générale plus simple.

Les spectres d'absorption, de fluorescence et phosphorescence, dont les bandes se succèdent souvent à intervalles constants, sont assimilables aux

---

(¹) *Comptes rendus*, t. 53, 1886, p. 375, et t. 54, 1887, p. 972.

vibrations longitudinales des verges. D'autre part, les spectres d'émission ont été rapprochés déjà (1886 et 1887) des vibrations transversales de ces mêmes verges; ils sont, en effet, sous la dépendance étroite des carrés des nombres entiers, étant formés de vibrations du type $\nu = \pm \frac{B}{2} n^2 + K$, B et K étant des constantes.

La formule générale (6), qui comprend trois termes du premier degré en m, n, p, et trois termes du second degré en m^2, n^2, p^2, est, dans cet ordre d'idées, la somme algébrique de trois vibrations longitudinales et de trois vibrations transversales, qui sont réunies comme les composantes d'un son résultant. Elle correspond au mouvement le plus général d'un corps solide suivant les trois dimensions de l'espace, et il faut rappeler qu'elle est due non à des conceptions théoriques, mais à l'observation continue des faits.

Pour la vérification de ces idées, pour les comparaisons avec les bandes infra-rouges, j'ai cherché à modifier comme il suit la formule générale. On se pose l'équation suivante, bien connue dans la théorie des nombres : $b_1 n' - c_1 p' = K$, dont les inconnus n' et p' sont des nombres entiers, b_1, c_1, K étant les constantes de la formule générale (6). Si on la résout d'une manière très approchée avec des nombres petits, on substitue la valeur de K, qui, en fait, disparaît; et, comme les valeurs possibles de b_1, c_1, K sont en nombre infini, on choisit les valeurs de b_1, c_1, qui, étant suffisamment grandes, assurent une bonne solution de l'équation. Les nombres précédents b_1 c_1 K varient avec la raie ou bande, dite raie ou bande 0, qui est choisie comme point de départ des numéros d'ordre (0, + 1, + 2, − 1, − 2) dans les trois progressions de la formule.

Les bandes de nombreux spectres ont dans leur partie dégradée un intervalle obscur dû à l'intensité faible ou nulle d'une ou plusieurs raies des séries. Or si l'on prend comme raie 0 la raie médiane de l'intervalle, le coefficient $f_1(np)$ prend une valeur constante que je désignerai dorénavant par a_1 [1]. Ce fait important a été découvert par Heurlinger, et les tableaux qu'il a publiés montrent que les raies médianes des bandes sont aussi, comme les raies arêtes, groupées suivant deux séries arithmétiques n et p, dont les coefficients sont seulement un peu différents. Dans ce qui suit, les bandes seront représentées par leur raie médiane et donc plus faciles à rapprocher des bandes infra-rouges.

---

(1) La raie 0 est comprise entre les raies − 1 et + 1; or l'intervalle des raies − 1 et + 1 est égal à 2 a_1 (l'effet des perturbations locales étant corrigé). On peut, en partant de cette remarque, chercher à étendre la loi d'Heurlinger à toutes les bandes et à toutes leurs perturbations.

Si donc on a résolu l'équation $a_1 m' + b_1 n' - c_1 p' = K$, la formule générale devient

$$(7)\qquad \nu = \frac{F(np')}{2} m^2 + a_1(m + m') + \frac{B}{2} n^2 + b_1(n + n') - \frac{C}{2} p^2 - c_1(p + p'),$$

m', n', p' étant des nombres entiers petits et constants. Les premiers résultats avec la formule nouvelle sont encourageants, et je présente ici son application aux bandes d'absorption de l'oxygène qui constituent un cas simple, et aux bandes d'émission dites du cyanogène. Ces bandes ont un intervalle obscur, et ont été relevées avec soin par Heurlinger, en partant de cet intervalle dans les régions lumineuse et ultraviolette.

Le spectre d'absorption de l'oxygène comprend deux bandes infra-rouges, larges et non résolues, relevées par Coblentz ($\lambda\, 4^\mu,5$ ou ν 2128 et $\lambda\, 3^\mu,2$ ou ν 3136) et cinq bandes, du rouge au jaune, appelées A, B $\alpha\alpha'\alpha''$, qui sont prolongées dans l'infra-rouge par d'autres bandes encore mal connues. Les cinq bandes lumineuses, parfaitement résolues, sont divisées par l'intervalle obscur en deux parties, la tête et la queue; et Carlheim Gyllensköld, par une analyse très serrée, a reconnu dans chacune quatre séries arithmétiques, unies par des relations simples [1]. Dans la Note de juin dernier, j'ai représenté la succession des cinq bandes par la formule :

$$\nu = -\frac{28,224}{2}(p + 0,2775)^2 + 48788,85 \qquad (p \text{ variant de 50 à 46})$$

qui donne les arêtes de la queue, ou les raies isolées sur le bord rouge de l'intervalle. Or, les séries arithmétiques issues de ces raies isolées, avec leurs 47 raies, et les milieux des bandes infra-rouges, ont été exprimées par la formule plus complète :

$$\nu = -\frac{F(np)}{2} \times m^2 - 5,88\, m + 1062,54 \times n - \frac{28,224}{2} \times p^2 + 1447,17 \times p,$$

m variant de 0 à 12, n ayant les valeurs 2 et 3 pour l'infra-rouge, et la valeur 11 pour le groupe lumineux, p variant de 1 à 5, et la fonction F étant égale à $0,2252 + 0,146\, p$. La formule, comme la précédente de l'acide sulfureux, réunit les parties infra-rouge et lumineuse, mais elle a, en plus, deux termes du second degré.

De même les 10 bandes d'émission, lumineuses et ultraviolettes, attribuées au cyanogène, puis à l'azote, et relevées avec soin par Heurlinger,

---

(1) GYLLENSKÖLD, *Mémoires Acad. Stockholm*, t. 42, n° 8, et HEURLINGER, *Untersuchungen über die structur der Banden Spectra*, 1918.

sont représentées, chacune au moins avec 80 raies et avec une bonne précision, par l'expression :

$$\nu = \frac{F(np)}{2} \times m^2 + 3,85(m-3) + \frac{26,34}{2} \times n^2 - 2055,50(n+1)$$
$$- \frac{40,09}{2} p^2 + 2143,525(p+13).$$

La fonction F a dix valeurs de 0,082 à 0,202; m varie de -70 à $+10$, n de 0 à -3, et p de 0 à 2. Les nombres entiers additionnels, m', n', p' sont mis ici en relief et sont égaux à -3, $+1$ et $+13$. Comme l'azote n'a pas encore donné de spectre d'absorption, on n'a pas pu rapprocher, comme précédemment, les bandes lumineuses et infra-rouges.

Ces deux formules de l'oxygène et de l'azote sont provisoires; car d'autres expressions numériques peuvent mieux convenir pour la comparaison avec les bandes infra-rouges du même corps et les spectres d'autres corps.

En résumé, le spectre de bandes peut être considéré comme formé de vibrations longitudinales et transversales; mais la part exacte qui, dans chaque cas, revient aux unes et aux autres, ne peut encore être bien déterminée. Il faut attendre que l'observation soit complétée et surtout étendue à d'autres octaves de l'échelle spectrale.

III. Les formules générales (6) et (7) conduisent à rapprocher intimement et de façon simple tous les spectres de bandes, très divers, d'émission et d'absorption. Elles résument bien les faits acquis et aussi leur interprétation qui admet dans l'atome et la molécule des vibrations à la fois longitudinales et transversales, analogues à celles des corps solides (¹). L'atome est certainement le siège de forces élastiques ou quasi-élastiques, qui s'opposent à sa déformation, et ces forces peuvent y produire les effets déjà reconnus dans les corps ordinaires, de dimensions beaucoup plus grandes. Les conditions qui donnent naissance aux deux vibrations sonores

---

(¹) Le spectre de bandes a des analogies frappantes avec l'émission sonore la plus générale; mais il y a des différences, il y a, par exemple, les coefficients en m^2 et m de la formule (6), qui sont variables, alors que les autres coefficients sont constants. L'atome ne peut, en effet, vibrer exactement comme une verge solide rectangulaire; il a un axe de rotation et donc une dimension différente des deux autres; il a des anneaux distincts d'électrons qui peuvent avoir leurs vibrations spéciales, qui agissent sur le noyau et sont influencés par lui. L'atome, semble-t-il, vibre comme une verge dont l'un des trois côtés, le plus long, serait variable. Ces points seront discutés dans une Note ultérieure.

se rencontrent dans l'atome de J.-J. Thomson, dont le noyau positif, électrisé dans sa masse, est relativement large; on les aperçoit moins bien dans l'atome très aplati de Rutherford, dit atome astronomique.

La vibration longitudinale serait surtout fréquente dans l'absorption, et la transversale dans l'émission; ce qui s'explique par les différences de l'excitation. En général, les deux vibrations sont mélangées dans le spectre d'émission; il en est de même dans l'émission sonore.

L'expérience, qui est mon guide principal, pourra décider sur la valeur finale de ces idées et sur la part de vérité qu'elles contiennent. Dans une Note prochaine, j'exposerai plusieurs faits nouveaux relatifs à la genèse des spectres de bandes.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur une cause de rupture des rails et un moyen de la supprimer.* Note de MM. **Georges Charpy** et **Jean Durand.**

Plusieurs observateurs ont déjà indiqué que l'une des causes les plus fréquentes de rupture des rails de chemins de fer, lorsque ceux-ci ne présentent pas de défauts locaux provenant de la fabrication, consiste dans la formation de fissures très fines qui se produisent au bout d'un certain temps sur la surface de roulement. MM. Mesnager, Cellerier, Breuil, et, plus récemment, MM. Sabouret et Chagnoux ont signalé ce phénomène et recommandé un examen minutieux de la voie permettant de retirer les rails dès qu'on peut constater cette altération qui leur enlève toute solidité. Nous avons repris l'étude de cette question en nous plaçant à un point de vue différent; nous nous sommes proposé, en effet, de préciser le mode de formation de ces fissures, de chercher à les reproduire artificiellement, afin de voir s'il ne serait pas possible d'arriver à un remède préventif moins coûteux et plus sûr que la suppression pure et simple des rails altérés.

Au cours de ces recherches, nous avons constaté d'abord que le phénomène est très général et ne se présente pas seulement sur les rails de chemins de fer; on peut l'observer dans un grand nombre de cas, présentant ce caractère commun que l'acier y est soumis à un écrouissage intense limité à une couche superficielle. Cette couche semble, dans ces conditions, être soumise à des tensions de même nature que celles qui se produisent, par le jeu des dilatations, entre une pâte céramique et sa couverte, et qui donnent naissance aux ruptures par « tressaillement ». Les craquelures de l'acier se produisent lorsque le métal est assez écroui superficiellement pour pouvoir se rompre sans prendre d'allongement sensible.

Ainsi qu'on peut le prévoir d'après ce qui précède, le phénomène est particulièrement marqué dans les métaux de nuance très dure. Avec la fonte blanche, en particulier, il suffit d'un meulage un peu brutal pour faire apparaître sur la surface meulée un réseau de craquelures tout à fait analogue à celui qui a été observé sur les rails. La même expérience (craquelures par meulage) peut être répétée avec les aciers à outils rapides trempés, ainsi qu'avec les métaux au chrome-nickel de nuance dure (métal pour obus de rupture) ou avec les aciers cémentés, trempés à l'eau froide sans revenu. Nous présentons à l'Académie divers échantillons ainsi traités.

Les fissures, souvent très fines, peuvent être accentuées par une attaque à l'acide. Il semble même que, dans certains cas, l'acide « développe » ces fissures qui n'existaient dans le métal qu'à l'état latent, sans qu'un examen microscopique minutieux de la surface polie pût les déceler; les craquelures se formeraient alors lorsque la résistance de la couche superficielle serait suffisamment amoindrie, par suite de l'amincissement produit par l'action de l'acide.

D'autres modes d'écrouissage que le meulage permettent d'obtenir des résultats analogues. Nous n'en citerons qu'un seul exemple qui est assez frappant. Il consiste à écrouir la surface d'un métal très dur en y effectuant sous pression une empreinte de bille, suivant le mode adopté pour mesurer la dureté par la méthode Brinnell. Dans ces conditions, on voit quelquefois de fines fissures en examinant l'empreinte au microscope; mais, même lorsque le métal paraît être resté parfaitement compact, il suffit d'effectuer une attaque à l'acide, ainsi qu'il a été dit plus haut, pour voir se former des fissures radiales, parfaitement nettes, généralement disposées de façon à former une étoile régulière. La longueur de ces fissures indiquerait l'étendue dans laquelle se fait sentir l'écrouissage produit par la bille autour de l'empreinte elle-même. Cette expérience réussit facilement avec les outils rapides trempés, ou sur les pointes d'obus de rupture.

Dans l'acier de nuance moyenne qui est employé pour les rails (résistance de 65^{kg} à 70^{kg}), l'écrouissage superficiel total est beaucoup plus difficile à obtenir; le travail par meulage est alors impuissant à produire ce résultat. Pour reproduire le phénomène observé sur les voies de chemins de fer, nous avons alors pensé à utiliser l'analogie depuis longtemps signalée par Duguet entre le roulement des trains et le travail du laminoir. L'épreuve est d'autant plus facile à faire que l'on emploie fréquemment des cylindres de laminoir en acier demi-dur de nuance identique à celle qui est utilisée pour la fabrication des rails. Or, sur un grand nombre de ces cylindres, nous

avons pu observer, après un certain temps de service, des craquelures rigoureusement identiques à celles qui se produisent sur les rails, comme le montrent les échantillons que nous présentons à l'Académie. Nous avons observé aussi le même phénomène sur les tourillons de cylindres de laminoir en acier.

On peut citer encore ici un exemple qui, à première vue, semble très différent de ceux rappelés ci-dessus : c'est celui de l'érosion des âmes de canons, qui a donné lieu à de nombreuses études, en particulier à celles, toutes récentes, du Professeur Howe et de Mr. Fay. En examinant la surface de l'âme au moment où les érosions commencent à se produire, on y reconnaît très clairement la présence de craquelures identiques à celles des rails et des cylindres de laminoir et qui seraient attribuables à l'écrouissage produit par le frottement des ceintures des projectiles sur les rayures.

Cet exemple, comme aussi celui des cylindres de laminoir, conduirait à penser que la formation des craquelures, dans l'acier demi-dur, se fait beaucoup plus facilement à une température supérieure à la normale. Cela ne doit pas surprendre, car on sait, depuis longtemps, que l'écrouissage est particulièrement dangereux pour l'acier aux températures où le métal se colore par oxydation (écrouissage au bleu). Dans le cas des rails de chemins de fer, cette condition sera réalisée dans les patinages causés par de brusques coups de frein et sous l'influence desquels on sait qu'il se produit une notable élévation de température.

Tout ce que l'on vient de dire montre aussi que, pour l'acier demi-dur, l'écrouissage nécessaire pour amener la formation des craquelures ne peut être produit instantanément et nécessite une série d'actions répétées, amenant un durcissement graduel de la surface. Les relevés statistiques corroborent cette manière de voir; si, d'après un relevé très complet qui nous a été communiqué par M. Euverte, des chemins de fer P.-L.-M., on trace la courbe représentant le nombre des ruptures de rails en fonction de la durée de service, on constate qu'elle présente un brusque changement de direction à partir d'une durée d'environ 10 ans, au delà de laquelle le nombre des ruptures, qui était très faible auparavant, s'accentue rapidement. Il s'agit donc bien d'un « vieillissement » progressif des rails pour lesquels, au moins dans le cas cité, 10 ans représente un « âge critique »; et cette observation permet d'entrevoir un remède.

Le durcissement produit par l'écrouissage peut, en effet, être à chaque instant supprimé par un recuit convenable; si l'on effectue ce recuit avant que les craquelures se soient formées, on annule complètement l'altération produite, on supprime l'effet du vieillissement et l'on peut dire par suite

que l'on effectue, pour conserver la même comparaison, un « rajeunissement » du métal qui le replace sensiblement dans les conditions initiales. Cette déduction peut être illustrée facilement au moyen de l'expérience par empreinte de bille sur l'acier rapide que nous avons citée plus haut. Si après avoir fait l'empreinte on soumet le métal à un recuit, on pourra l'attaquer très profondément par un acide sans faire apparaître la moindre fissure.

Dans le cas des rails, ce recuit superficiel est relativement facile à appliquer; on a décrit récemment des appareils de chauffage, montés sur roues, qui avaient pour but de produire des trempes superficielles de la surface de roulement; les mêmes appareils produiraient plus facilement encore le recuit. En recuisant avant l'âge critique de 10 ans, on pourrait espérer voir diminuer, dans une proportion considérable, le nombre des ruptures dues aux craquelures.

Sans insister plus longuement aujourd'hui sur cette conception, sur laquelle nous comptons revenir, nous croyons devoir signaler son caractère très général. Toutes les fois qu'une pièce métallique est sujette à s'altérer par un écrouissage local qui se développe graduellement en service, et les exemples en sont fréquents en dehors des rails (chaînes, boulons, tirants, etc.), on pourra combattre cet effet par des recuits appliqués à des intervalles convenablement espacés; on pourrait dire que des « cures thermiques » appliquées à des intervalles convenables permettent de prolonger considérablement la « durée de vie » de certaines pièces métalliques, et cela met en évidence une source d'économie de métal qui mérite de n'être pas négligée.

THERMODYNAMIQUE. — *L'équation d'état du formiate d'éthyle.* Note (¹) de M. E. Ariès.

Après avoir donné, dans l'une de nos récentes Notes, la valeur de l'exposant *n* pour sept substances différentes, nous avons déterminé, dans deux Notes qui ont suivi (²), les fonctions Γ et *a* pour l'une de ces substances, l'acétate de propyle, et nous avons ainsi complètement défini l'équation d'état de ce corps. On a pu constater que cette équation donnait une représentation très satisfaisante des propriétés thermiques de l'acétate de propyle, pris à l'état de saturation, sauf dans l'intervalle qui s'éloigne de 35° environ de la température critique. Dans cet intervalle, la chaleur de vaporisation et

(¹) Séance du 29 septembre 1919.

(²) *Comptes rendus*, 1919, t. **168**, p. 930 et 1188; t. **169**, p. 216.

le volume moléculaire de la vapeur, ou, ce qui revient au même, la densité de cette vapeur, s'accordent moins bien avec les données de l'expérience. Si ce fait peut s'expliquer, au voisinage immédiat de la température critique, par des erreurs d'observation inévitables, il semble qu'on ne peut l'attribuer, quand il s'agit d'une trentaine de degrés au-dessous de cette température, qu'à une imperfection légère et passagère de l'équation d'état.

Il est très vraisemblable que l'étude des six autres substances par la même méthode conduirait à des résultats analogues. Il nous a paru intéressant de le vérifier, sur l'un de ces corps, et nous avons choisi, dans ce but, le formiate d'éthyle.

Nous avons déterminé la fonction Γ,

$$\Gamma = 1 + \frac{(1-\tau)^2}{A + B\tau + C\tau^2} = 1 + \frac{(1-\tau)^2}{\Theta},$$

en adoptant, pour le calcul des trois coefficients du trinôme du second degré Θ, les tensions de vapeur observées par M. S. Young aux températures centigrades de 0°, 80° et 160°; on trouve ainsi

$$A = -0{,}11492, \qquad B = 2{,}6947, \qquad C = -2{,}5117.$$

Tableau I. — *Formiate d'éthyle.*

$\omega = 74{,}05; \qquad n = 1{,}15.$

Température centigrade.	Tension de la vapeur saturée calculée.	observée.	Δ calc. — obs.	Chaleur de vaporisation calculée.	observée.	Δ calc.—obs.
°	cm	cm	cm			
—20........	2,26	2,25	0,01	″	″	″
0........	7,24	7,24	0	″	″	″
20........	19,33	19,26	0,07	″	″	″
40........	44,53	44,67	—0,14	″	″	″
				Cal	Cal	Cal
50........	64,67	64,94	—0,27	97,41	97,92	—0,51
60........	91,33	92,15	—0,82	95,35	95,82	—0,47
70........	126,17	126,62	—0,45	92,93	93,52	0,41
80........	170,6	170,6	0	90,61	90,91	—0,30
100........	294,7	295,0	—0,3	85,97	85,74	0,23
120........	477,8	477,8	0	80,10	80,26	—0,16
140........	736,0	736,0	0	74,36	74,18	0,18
160........	1084,7	1084,7	0	67,22	67,21	0,01
180........	1541,1	1535,8	5,3	58,78	59,44	0,34
200........	2123,4	2114,8	8,6	48,25	49,28	—1,03
210........	2469,3	2460,1	9,2	41,66	42,83	—1,17
220........	2863,6	2852,7	10,9	33,26	34,47	—1,21
230........	3293,0	3296,8	—3,8	20,97	22,79	—1,82
235,3 (crit.).	3553,5	3553,5	0	0	″	″

La fonction Γ et les trois constantes T_c, P_c, n étant les seuls éléments nécessaires au calcul de la tension de vapeur et de la chaleur de vaporisa-

tion à toute température, nous avons pu établir le Tableau I, dans lequel, en face des valeurs calculées, sont portées les valeurs observées sur toute l'étendue des températures étudiées par M. S. Young. On voit que les différences entre les tensions à comparer sont tout à fait du même ordre de grandeur que pour l'acétate de propyle. Les différences entre les chaleurs de vaporisation sont plus accentuées, mais toujours dans le même intervalle de 35°, à partir de la température critique.

La fonction a est définie par la formule

$$a = a_c + \frac{1-\tau}{A + B\tau + C\tau^2} = a_c + \frac{1-\tau}{\Theta},$$

et la constante a_c par la formule

$$a_c = \frac{8 P_c v_c}{R T_c} - 2.$$

D'après les valeurs des trois éléments critiques, on trouve

$$a_c = 0,053915.$$

Pour calculer les coefficients du trinôme Θ, nous avons employé les données expérimentales relatives aux températures centigrades de 60°, 140° et 220°. On trouve

$$A = 3,8456, \quad B = -5,7412, \quad C = 2,0016.$$

La fonction a étant ainsi entièrement déterminée, on en déduit les volumes moléculaires v_1 et v_2, occupés par le formiate d'éthyle sur toute l'étendue des températures explorées par M. S. Young. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau II.

TABLEAU II. — *Formiate d'éthyle.*

$T_c = 508,4$; $P_c = 3553^c,5$; $v_c = 0,22911$; $\mu = 74,05$; $n = 1,15$; $R = 0,0821$.

Température centigrade.	Volume moléculaire du fluide saturé (en litres). État de vapeur (v_1).			État liquide (v_2).		
	Vol. calc.	Vol. obs.	Δ.	Vol. calc.	Vol. obs.	Δ.
50°	30,1921	30,3753	−0,1832	0,08405	0,08389	0,00016
60	21,7035	21,9706	−0,2671	0,08522	0,08522	0
80	12,1326	12,0442	0,0884	0,08755	0,08806	−0,00041
100	7,17211	7,17545	−0,00334	0,09076	0,09128	−0,00052
120	4,46661	4,46892	−0,00231	0,09463	0,09498	−0,00035
140	2,88714	2,88795	−0,00081	0,09943	0,09943	0
160	1,91313	1,91049	0,00264	0,10532	0,10493	0,00039
180	1,28929	1,28847	0,00082	0,11238	0,11203	0,00035
200	0,85747	0,85898	−0,00151	0,12221	0,12206	0,00015
220	0,52727	0,53686	−0,00959	0,13997	0,13997	0
230	0,36702	0,39173	−0,02471	0,16300	0,15976	0,00324
235,3 (crit.)	0,22911	0,22911	0	0,22911	0,22911	0

Le volume calculé du liquide s'accorde très convenablement avec le volume observé, sauf à la température de 270°, à 5°,3 seulement au-dessous de la température critique, où se manifeste un écart qui ne nous paraît pouvoir être imputé qu'à une erreur dans la valeur dite *observée*. Le volume calculé de la vapeur donne lieu à des écarts généralement assez faibles, mais plus accentués aux hautes températures, et qui sont du même ordre de grandeur que pour l'acétate de propyle. En résumé, les équations d'état de l'acétate de propyle et du formiate d'éthyle représentent, comme il est prévu plus haut, d'une façon très satisfaisante, les propriétés thermiques des deux fluides, sauf en ce qui concerne la chaleur de vaporisation et la densité de la vapeur, dans un intervalle qui s'étend de la température critique à 35° environ au-dessous.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur le genre* Saphæosaurus, *Rhynchocéphalien du Kimmeridgien de Cérin*. Note de M. **G.-A. Boulenger**.

D'accord avec L. Lortet, à l'époque de la publication de sa description, si admirablement illustrée ([1]), du *Saphæosaurus Thollierii* H. v. Meyer (*Sauranodon incisivus* Jourdan), j'avais considéré ([2]) ce Reptile comme un Rhynchocéphalien proprement dit, méritant de constituer une famille à part : *Sauranodontidæ*.

Aussi n'est-ce pas sans étonnement que j'ai pris connaissance des objections de D.-M.-S. Watson ([3]), qui a proposé de le rapprocher du *Pleurosaurus* H. v. Meyer, type de l'ordre des *Acrosauria*, réduit par lui au rang de sous-ordre des *Squamata*, un même titre que les Pythonomorphes, les Dolichosauriens, les Lacertiliens et les Ophidiens.

Je me proposais de réexaminer la question à la première occasion et j'ai profité d'une visite au Musée de Lyon, où j'ai reçu le plus aimable accueil de M. le Dr Gaillard, pour étudier les crânes dont dépend sa solution.

S'appuyant sur les figures du Mémoire de Lortet et sur certains moulages, Watson croit pouvoir attribuer aux *Saphæosaurus* une région temporale du même type que le *Pleurosaurus*. Pourtant, d'après les figures de la planche III de Lortet, il y a évidemment une arcade osseuse inférieure, s'étendant jusqu'au quadratum, indépendante de l'arcade supérieure, con-

([1]) *Les Reptiles fossiles du Bassin du Rhône* (*Arch. Mus. H. N. Lyon*, t. 5, 1892).

([2]) *Ann. and Mag. N. H.*, 6e série, t. 11, 1893, p. 208.

([3]) *Ann. and Mag. N. H.*, 8e série, t. 14, 1914, p. 90.

stituée par les éléments que je nomme *post-frontal*, *sur-temporal* et *squamosal*. Cette arcade inférieure est clairement indiquée sur les figures et dans la description de Lortet, puisqu'elle « projette sur le maxillaire inférieur une espèce de joue osseuse des plus remarquables et semblable à celle qu'on peut constater chez certains Chéloniens ». Et en se reportant à la figure du dessus du crâne (pl. IV), on voit que la largeur de celui-ci au niveau des arcades supérieures est moindre que l'espace qui sépare les bords externes du crâne entier au point où il s'articule avec la mâchoire inférieure. Si ces figures sont exactes, et il ne me semblait pas permis d'en douter, l'opinion de Watson ne peut être partagée. Il importait donc de vérifier l'état des choses *de visu* et j'ai enfin la satisfaction d'avoir pu le faire et de communiquer le résultat à l'Académie.

Le dessus du crâne est assez différent de ce qui est représenté sur la planche IV; cette partie du squelette a probablement été soumise au ciseau, peut-être aussi à l'action d'un acide, depuis l'exécution de la planche lithographiée; elle permet cependant de constater que les principaux os étaient bien tels qu'ils sont représentés. L'arcade inférieure existe et je pense avoir réussi à m'assurer de la présence d'une suture séparant le maxillaire du jugal, à l'endroit indiqué par une faible échancrure dans le contour du crâne vu en dessus, figure 1 de la planche IV; j'ai pu également me convaincre de l'existence d'une fosse latéro-temporale, caractère qui sépare le crâne des Rhynchocéphaliens de celui des Acrosauriens et des Lacertiliens.

Si l'interprétation de Watson était correcte, le post-frontal (post-orbitaire), tel qu'il est figuré sur la planche IV de Lortet, devrait représenter le post-frontal et le jugal dont la séparation aurait échappé au dessinateur; mais alors, que seraient les os en dessous et en dehors de cette pièce, c'est-à-dire le maxillaire et le jugal? Et comment expliquer l'os, prolongement du maxillaire de Lortet, qui est en dehors de la mâchoire inférieure dans les figures 1 et 4 de la planche III? Un instant de réflexion, en présence de ces figures, qui sont essentiellement correctes sur ce point, aurait dû suffire pour écarter toute supposition d'analogie avec le *Pleurosaurus*.

Quant à celui-ci, le crâne du magnifique spécimen faisant partie de la collection du Musée de Lyon [1] ne répond pas à la restauration de Watson. Il n'est pas facile de se rendre compte des limites de tous les os à l'arrière du crâne, mais le côté gauche montre clairement que ce qui serait le jugal

---

[1] Lortet, *l. c.*, pl. VII. Je dois noter aussi que la forme donnée au cinquième métatarsien sur cette figure répond à la réalité et éloigne le *Pleurosaurus* des Lacertiliens, ainsi que je l'ai déjà fait observer en me basant sur les données de la publication de Lortet.

d'après Watson fait partie de la mâchoire inférieure. Comme l'indique la figure, il y a une courbe très prononcée au bord postéro-inférieur de l'orbite, au point où le maxillaire se joint au jugal.

Par la présence simultanée du sur-temporal et du squamosal [1], le *Saphœosaurus* se montre plus généralisé que le *Sphenodon*; par contre, la largeur plus considérable de l'arcade supratemporale indique, selon moi, une évolution plus avancée [2], tout comme l'ossification plus complète des centres vertébraux et l'absence des dents, vers laquelle tend le *Sphenodon* à un âge avancé. On pourrait même se demander si ce n'est pas par suite d'usure de ces organes que le *Sauranodon* mérite ce nom. L'examen auquel je me suis livré me porte cependant à admettre, avec Lortet, que les mâchoires étaient non seulement vraiment édentées, mais qu'elles étaient probablement recouvertes d'un étui corné comme chez les Chéloniens. La famille des *Sauranodontidæ* est donc pleinement justifiée.

M. R. **Bourgeois** fait hommage à l'Académie du *Rapport sur les travaux exécutés en* 1913 par le Service géographique de l'Armée.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Une brochure de M. Gudgeir Jóhansson relative à l'*Éruption du volcan Katla dans le glacier de Myrdal* (*Islande*) *en octobre* 1918, transmise par M. le Ministre des Affaires étrangères.

---

(1) Ce caractère n'est pourtant pas d'une importance capitale au point de vue systématique, car il peut varier, selon les genres, dans une même famille de Lacertiliens.

(2) Cette théorie peut se vérifier sur les Crocodiliens : fosse supratemporale énorme chez les *Steneosaurus*, grande chez les *Goniopholis*, plus ou ou moins réduite chez les Crocodilides en général, fermée chez certains Caïmans; elle est de plus confirmée par l'ontogénie des Crocodiles vivants, la fosse étant relativement plus grande chez les jeunes que chez les adultes. Chez le *Sphenodon*, l'arcade supratemporale acquiert plus de largeur, en proportion de sa longueur, au cours du développpement. Étant donnés ces faits, si faciles à contrôler, j'ai peine à comprendre la difficulté qu'a éprouvée Broom (*Proc. Zool. Soc. Lond.*, 1913, p. 625) à rapporter à l'*Ornithosuchus Woodwardi* Newton le grand individu que j'ai décrit et figuré sous ce nom en 1903 (*Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, t. 196, p. 182, pl. 14 et 15). La différence sur laquelle il s'appuie en proposant le nom de *O. Taylori* pour celui-ci est précisément ce qu'on est en droit de prévoir chez un adulte comparé à un jeune.

Catalogue raisonné et descriptif des collections d'Ostéologie du Muséum d'Histoire naturelle, par **R. Anthony** : *Mammifères*; fasc. X. — *Tubulidentata*. Publication entreprise à l'aide d'une subvention sur la fondation Loutreuil. (Présenté par M. Edm. Perrier.)

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** invite l'Académie à lui faire connaître le nom de dix de ses Membres qui devront faire partie de la *Commission supérieure des Inventions*, qui vient d'être réorganisée par décret en date du 20 septembre 1919.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une extension des polynomes de Bernoulli.* Note de M. **N.-E. Nörlund**, présentée par M. Appell.

1. Dans une Note que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie le 8 septembre 1919, j'ai étudié certains polynomes $B_\nu^{(n)}(x)$ qui sont une extension naturelle des polynomes de Bernoulli. Ces polynomes possèdent plusieurs propriétés remarquables. Je vais en indiquer quelques-unes. D'abord ils satisfont à la relation

$$B_\nu^{(n)}(\omega_1+\omega_2+\ldots+\omega_n-x)=(-1)^\nu B_\nu^{(n)}(x).$$

En effet, on vérifie que les deux membres sont des solutions d'une même équation aux différences finies. Il en résulte que le polynome $B_\nu^{(n)}(x)$ s'annule au point $x=\frac{1}{2}(\omega_1+\omega_2, \ldots, \omega_n)$, si ν est impair, et que le polynome $B_\nu^{(n)}(x)-B_\nu^{(n)}$ admet les deux zéros $x=0$ et $x=\omega_1+\omega_2+\ldots+\omega_n$, si ν est pair.

$B_\nu^{(n)}(x)$ est une fonction symétrique des paramètres ω_i. Pour les mettre en évidence, j'écris $B_\nu^{(n)}(x \mid \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n)$. Soient $p_1, p_2, \ldots, p_n$ des entiers positifs quelconques. On a la relation

$$(1)\qquad \sum_{s_1=0}^{p_1-1}\cdots\sum_{s_n=0}^{p_n-1} B_\nu^{(n)}\left(x+\frac{s_1\omega_1}{p_1}+\ldots+\frac{s_n\omega_n}{p_n}\,\middle|\,\omega_1, \ldots, \omega_n\right) = p_1p_2\ldots p_n B_\nu^{(n)}\left(x\,\middle|\,\frac{\omega_1}{p_1}, \frac{\omega_2}{p_2}, \ldots, \frac{\omega_n}{p_n}\right).$$

En effet, les deux membres satisfont à une même équation aux diffé-

rences. Soient maintenant $p_1, p_2, \ldots, p_n$ des entiers positifs pairs. On démontre de la même manière que

$$\sum_{s_1=0}^{p_1-1}\cdots\sum_{s_n=0}^{p_n-1}(-1)^{s_1+\ldots+s_n}\,\mathrm{B}_{\nu+n}^{(n)}\left(x+\frac{s_1\omega_1}{p_1}+\ldots+\frac{s_n\omega_n}{p_n}\,\Big|\,\omega_1,\ldots,\omega_n\right)$$
$$=\mathrm{K}\,\mathrm{E}_\nu^{(n)}\left(x\,\Big|\,\frac{\omega_1}{p_1},\frac{\omega_2}{p_2},\ldots,\frac{\omega_n}{p_n}\right),$$

$\mathrm{E}_\nu^{(n)}(x)$ étant le polynome d'Euler dont il a été question dans une Note précédente (¹). La constante K est égale à

$$(-2)^{-n}\omega_1\omega_2\ldots\omega_n(\nu+1)(\nu+2)\ldots(\nu+n).$$

Ces deux relations jouent un rôle important dans l'étude des propriétés des polynomes. Si, dans l'équation (1), on fait tendre les entiers $p_1, \ldots, p_n$ vers l'infini, il vient

$$\int_0^1 dt_1\int_0^1 dt_2\ldots\int_0^1 \mathrm{B}_\nu^{(n)}(x+\omega_1 t_1+\omega_2 t_2+\ldots+\omega_n t_n)\,dt_n=x^\nu.$$

On démontre de même que

$$\int_0^{\frac{1}{2}} dt_1\int_0^{\frac{1}{2}} dt_2\ldots\int_0^{\frac{1}{2}} \mathrm{B}_\nu^{(n)}(\omega_1 t_1+\omega_2 t_2+\ldots+\omega_n t_n)\,dt_n=2^{-2\nu-n}\,\mathrm{C}_\nu^{(n)},$$
$$\int_{\frac{1}{4}}^{\frac{3}{4}} dt_1\int_{\frac{1}{4}}^{\frac{3}{4}} dt_2\ldots\int_{\frac{1}{4}}^{\frac{1}{2}} \mathrm{B}_\nu^{(n)}(\omega_1 t_1+\omega_2 t_2+\ldots+\omega_n t_n)\,dt_n=2^{-2\nu-n}\,\mathrm{E}_\nu^{(n)},$$

$\mathrm{C}_\nu^{(n)}$ et $\mathrm{E}_\nu^{(n)}$ étant les nombres dont il a été question dans la Note susdite.

2. Disons encore quelques mots sur ce qui arrive si tous les nombres ω tendent vers *un*. En ce cas, nos polynomes satisfont à l'équation

$$(2)\qquad \mathrm{B}_\nu^{(n+1)}(x)=\frac{n-\nu}{n}\,\mathrm{B}_\nu^{(n)}(x)+(x-n)\frac{\nu}{n}\,\mathrm{B}_{\nu-1}^{(n)}(x).$$

En posant $\nu=n$ il en résulte que

$$\mathrm{B}_n^{(n+1)}(x)=(x-1)(x-2)\ldots(x-n).$$

De l'équation (2) on conclut que le polynome d'ordre n s'exprime linéai-

---

(¹) *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 166 et 221.

rement par n polynomes d'ordre *un*. On trouve, en effet,

$$B_\nu^{(n+1)}(x) = \frac{\nu!}{n!\,(\nu-n-1)!} \sum_{s=0}^{s=n} \frac{(-1)^s}{s!} \frac{B_{\nu-n-s}(x)}{\nu-n-s} D_x^s (x-1)(x-2)\ldots(x-n).$$

En développant le polynome de Bernoulli en série de facultés, on trouve

$$(3) \qquad B_\nu^{(n)}(x+y) = \sum_{s=0}^{s=\nu} \binom{\nu}{s} B_{\nu-s}^{(n-s)}(y)\, x(x-1)\ldots(x-s),$$

x et y étant des nombres quelconques. Les relations (2) et (3) sont vraies, que l'ordre n soit positif, nul ou négatif. En posant $x = 0$ dans l'équation (2) on trouve, entre les nombres $B_\nu^{(n)}$, la relation suivante :

$$(4) \qquad B_\nu^{(n+1)} = \frac{n-\nu}{n} B_\nu^{(n)} - \nu B_{\nu-1}^{(n)}.$$

On a en outre $B_0^{(n)} = 1$, quel que soit n. Il en résulte que $B_\nu^{(n)}$ est un polynome en n du degré ν. Mais alors une extension nouvelle se présente naturellement à l'esprit, extension qui n'avait pas de sens dans le cas général. Jusqu'ici l'ordre n a été essentiellement un entier. Mais, en déterminant les $B_\nu^{(n)}$ comme nous venons de le dire, on peut s'affranchir de cette restriction et considérer n comme une variable continue. L'équation (4) définit ainsi une classe nouvelle de polynomes qui sont indispensables dans l'étude des séries de facultés [1].

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la représentation analytique des fonctions de plusieurs variables complexes.* Note de M. **Stoïlow**, présentée par M. Appell.

1. Dans un Mémoire paru en 1882, M. Appell [2] a le premier essayé d'étendre aux fonctions de plusieurs variables le théorème de M. Mittag-Leffler, sur la formation d'une fonction uniforme d'une seule variable avec des singularités données à l'avance. Plus tard M. Pierre Cousin [3] a repris la question à un point de vue très général et en a fait plusieurs applications importantes. Mais le théorème de M. Mittag-Leffler a encore une autre

---

(1) Cf. ma Note présentée dans la séance du 4 mai 1914.

(2) *Acta Mathematica*, t. 2, 1882.

(3) *Acta Mathematica*, t. 19, 1895.

signification : il donne, au moyen des fonctions rationnelles, une représentation analytique d'une fonction uniforme *donnée à priori* avec des singularités soumises à des conditions très générales.

Les travaux cités plus haut ne peuvent fournir une telle représentation, car on ne peut, en général, caractériser une singularité d'une fonction de plusieurs variables qu'en se donnant une fonction, du même nombre de variables, présentant cette singularité. Aussi y voit-on toujours apparaître une suite de *fonctions arbitraires* qui ne sont pas qualifiées d'une manière particulière pour caractériser ces singularités.

Le but de cette Note est de montrer comment on peut, dans un cas simple (qu'il serait facile d'étendre avec certaines restrictions), représenter analytiquement une fonction de deux variables, uniforme, et dont on ne connaît que la *forme géométrique* des multiplicités singulières, ce qui correspond au cas où l'on connaît les points singuliers d'une fonction d'une variable.

2. Je supposerai que les multiplicités singulières de la fonction donnée $f(x, y)$ sont linéaires, c'est-à-dire données par des équations

$$ax + by + c = 0,$$

à coefficients a, b et c constants, que les points de rencontre P de plusieurs multiplicités singulières sont isolés et que ces multiplicités elles-mêmes, qui passent par l'un de ces points, sont en nombre fini.

Considérons alors deux de ces multiplicités passant par P_0, soient :

$$a_0 x + b_0 y + c = 0 \qquad \text{et} \qquad a_1 x + b_1 y + c_1 = 0.$$

Un changement de variable très simple ramène ces singularités à

$$X = 0 \qquad \text{et} \qquad Y = 0$$

et leur point de rencontre P_0 à l'origine.

La fonction transformée $F(X, Y)$ possédera les mêmes propriétés que celles que nous avons supposées à $f(x, y)$. On pourra écrire pour Y quelconque assez près de zéro :

$$F(X, Y) = \sum_{i=0}^{i=+\infty} M_i \frac{1}{X^i} + F_1(X, Y),$$

où F_1 est une fonction n'ayant plus la multiplicité singulière

$$X = 0$$

et n'ayant pas d'autres singularités que celles de $F(X, Y)$; les M_i sont des

fonctions de Y uniformes et holomorphes autour de l'origine, l'origine elle-même pouvant être un point singulier. On aura donc

$$F(X, Y) = \sum_{i=0}^{i=+\infty} \frac{1}{X} \sum_{j=+\infty}^{j=-\infty} A_{ij} Y^{j} + F_1(X, Y)$$

où les A_{ij} sont des constantes; on peut donc réduire successivement les singularités de $F(X, Y)$ qui passent par l'origine. D'autre part, les sommes infinies qui apparaissent ainsi dans l'expression de $F(X, Y)$ convergent pour toutes valeurs finies non nulles de X et de Y.

3. Ceci étant, revenons maintenant à $f(x, y)$. A chaque point P correspondront un nombre limité de séries de la forme

$$\text{(I)} \qquad \sum_{i=0}^{i=+\infty} (ax + by + c)^{i} \sum_{j=-\infty}^{j=+\infty} (a'x + b'y + c')^{j}$$

dont la somme représentera une fonction différant de $f(x, y)$ par une fonction holomorphe en P.

Considérons maintenant un point ordinaire de $f(x, y)$, soit O. Nous pourrons ordonner par rapport à ce point les multiplicités singulières de manière que leur indice d'ordre augmente avec la distance minima de la singularité à O. Soit m l'indice de l'une de ces multiplicités singulières. Considérons ceux des points P qui se trouvent sur cette multiplicité sans être en même temps sur une multiplicité singulière dont l'indice serait $< m$. Tous ces points peuvent être ordonnés d'une certaine manière, par exemple suivant la distance qui les sépare d'un point fixe de la même multiplicité. Chaque point P aura ainsi deux indices par les valeurs desquels il sera parfaitement déterminé. On pourra alors suivre exactement le raisonnement bien connu de M. Mittag-Leffler pour le cas d'une seule variable et exprimer par conséquent $f(x, y)$ par une somme de séries (I) et de polynomes en x et y. On en aura ainsi une représentation analytique au moyen de fonctions rationnelles, valable dans tout l'espace à quatre dimensions de x et y [1].

---

[1] Certains types de fonctions que M. Appell a étudiés dans le Mémoire cité, ainsi que les fonctions qui sont solutions uniformes des équations linéaires aux dérivées partielles à caractéristiques linéaires et à coefficients fonctions entières de x et y dont je me suis occupé dans une Note (*Comptes rendus*, t. 159, 1914, p. 231) constituent des classes particulières des fonctions étudiées ici.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les transformations des équations linéaires aux dérivées partielles à deux variables indépendantes.* Note [1] de M. G. Cerf, présentée par M. E. Goursat.

I. Je rappelle d'abord, en le précisant, un résultat que j'ai indiqué précédemment dans ce Recueil [2] et qui sera développé dans un travail qui paraîtra prochainement.

Soient deux équations aux dérivées partielles d'ordre m et M ($m \leqq M$)

$$(1) \qquad \begin{cases} f(x, y, z, \ldots, p_{0,m}) = 0, \\ F(x, y, z, \ldots, p_{0,M}) = 0, \end{cases}$$

admettant r directions communes de caractéristiques.

Posons

$$[f, F] = \sum_{i=0}^{i=m} \frac{\partial f}{\partial p_{m-i,i}} \left(\frac{d^m F}{dx^{m-i}\, dy^i} \right) - \sum_{I=0}^{I=M} \frac{\partial F}{\partial p_{M-I,I}} \left(\frac{d^M f}{dx^{M-I}\, dy^I} \right).$$

Des équations (1), au moyen de différentiations et au besoin d'éliminations, on peut, sauf circonstances exceptionnelles, déduire un ou plusieurs systèmes que nous désignons par B^r, d'ordre au plus égal à $m + M - 1$, complètement intégrables à condition que la relation

$$(2) \qquad [f, F] = 0$$

en soit conséquence algébrique. Quand cette condition est satisfaite, nous disons que les équations (1) sont *conjointes*. Par exemple, si les équations (1) sont du premier ordre et en involution, elles sont conjointes; elles sont conjointes également si l'on en déduit une relation indépendante de p et q définissant une ou plusieurs fonctions z de x et y intégrales de (1).

Dans le cas général, on peut indiquer une manière commode pour former B^r qui évite de considérer des équations destinées à disparaître par la suite; elle n'exige pas que (1) soit en *conjonction;* le nombre des équations de B^r et la façon de les obtenir ne dépendent pas uniquement de r. Lorsqu'on sait *a priori* que (1) admet des solutions dépendant d'un nombre de constantes arbitraires égal à celui des dérivées paramétriques de B^r, on est assuré que les équations (1) sont conjointes et par suite que (2) est conséquence algébrique de B^r.

---

[1] Séance du 29 septembre 1919.

[2] *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 552.

II. Supposant que les équations (1) soient conjointes, nous nous plaçons maintenant dans le cas où elles sont linéaires; la formation de B^r n'exige naturellement que des combinaisons linéaires des diverses équations qui se présentent. Soient φ et Φ deux fonctions de x et y et d'une fonction z' de x et y, ainsi que de certaines de ses dérivées; la relation

$$[f-\varphi, F\Phi] = 0$$

est équivalente, moyennant B^r déduit de (1), à une équation en z'.

Il résulte de là, en particulier, que la transformation $z' = F$ fait correspondre à $f = 0$ une équation en $z' : f' = 0$. Si la solution la plus générale de (1) ne dépend que d'un nombre fini de constantes arbitraires, l'ordre de $f' = 0$ est le même que celui de $f = 0$.

Par exemple, soient

$$f = s + ap + \delta bq + cz, \quad F = r + \lambda p + \mu z + \nu q + \rho t, \quad \rho \neq 0;$$

si les équations $f = 0$, $F = 0$ sont conjointes, elles admettent des solutions dépendant de quatre constantes arbitraires; connaissant quatre solutions linéairement indépendantes de $f = 0$, on peut déterminer λ, μ, ν, ρ de telle façon qu'elles soient solutions de $F = 0$, et par la transformation $z' = F$ on transforme l'équation $f = 0$ en une équation généralement du second ordre en z', ce qui rentre dans la théorie de Darboux.

Lorsque $f = 0$ est d'ordre supérieur à 2, en général une théorie analogue ne s'applique plus; il existe cependant une classe particulière d'équations de chaque ordre supérieur à 2 desquelles on peut dire qu'elles se comportent comme l'équation de Laplace; nous n'indiquons les résultats que pour le troisième ordre, la généralisation étant immédiate.

III. Soit l'équation [1]

$$\gamma + es + ft + gp + lq + hz = 0. \tag{3}$$

On trouve deux catégories de transformations du premier ordre

$$z' = q + \lambda z,$$

qui, appliquées à (3), lui font correspondre en général une équation du troisième ordre, de même nature d'ailleurs :

---

[1] Équation à « caractéristiques complètes » d'après Mme L. Pisati (*Rendic. Circ. mat. Palermo*, t. 20, 1905, p. 364); à caractéristiques $Y_{2,2}$ d'après la classification de Sannia (*Memorie d. R. Accad. Sc. di Torino*, 2e série, t. 44, nº 13).

1° λ est une solution de l'équation de Riccati ([1])

$$(4) \qquad \frac{\partial\lambda}{\partial y} - \lambda^2 + e\lambda + g = 0;$$

2° $\lambda = -\frac{q_1}{z_1}$, z_1 étant une solution quelconque de (3).

Il peut se faire que la transformée en z' soit du deuxième ordre.

En combinant entre elles des transformations du premier ordre, on définit des transformations de la forme

$$z' = \lambda_n p_{n,0} + \lambda_{n-1} p_{n-1,0} + \ldots + \lambda z.$$

On montre que, si entre $n+1$ intégrales linéairement distinctes de (3), il existe une relation linéaire et homogène dont les coefficients ne dépendent que de la variable x, après $n+1$ applications au plus de transformations du premier ordre de la première catégorie, on obtient une transformée du deuxième ordre.

Plus généralement, soit l'équation

$$(5) \qquad F(z) = \lambda z + \lambda_1 p_{0,1} + \ldots + \lambda_n p_{0,n} + \mu_1 p_{1,0} + \mu_2 p_{2,0} + \ldots + \mu_{m-1} p_{m-1,0} + \nu_1 p_{1,1} + \nu_2 p_{2,1} + \ldots + \nu_{m-1} p_{m-1,1} = 0 \qquad (m \neq n).$$

Si les équations (3) et (5) sont conjointes, le nombre des dérivées paramétriques du système B′ correspondant est au plus égal à $2m+n-2$; il est égal à ce nombre si, selon que m est supérieur ou inférieur à n, $-\frac{\mu_{m-1}}{\nu_{m-1}}$ ou $\frac{\lambda_{n-1}}{\lambda_n}$ ne satisfait pas à (4); dans le cas contraire, le nombre considéré est, en général, égal à $2m+n-3$. Connaissant $2m+n-2$ solutions de (3) linéairement distinctes, on peut déterminer les λ, μ, ν pour que (5) les admette également comme solutions; la transformation $z' = F$ fait correspondre à (3) une seule équation; si l'on ne connaît que $2m+n-3$ solutions de (3), on choisit, par exemple, $-\frac{\mu_{m-1}}{\nu_{m-1}}$ parmi les solutions de (4) et l'on déterminera ensuite les autres rapports (en prenant $n < m$).

Pour la détermination de z au moyen de z', on est ramené à l'étude de la méthode de la variation des constantes qui s'applique à l'équation (3) comme à l'équation du deuxième ordre.

---

(1) M. Le Roux (*Bull. Soc. math. Fr.*, t. 27, 1899, p. 237) a envisagé, dans le cas général, des transformations de cette nature; Mme L. Pisati a montré que dans le cas particulier envisagé ici, à (3) correspond une seule équation.

OPTIQUE. — *Prédétermination expérimentale en laboratoire de la caractéristique d'un phare à l'horizon.* Note (1) de M. **Jean Rey**, présentée par M. A. Blondel.

Dans une précédente Note (2), j'ai fait connaître les principales données de construction du phare à miroirs tournants de La Galite et l'intensité photométrique de cet appareil; je crois intéressant d'indiquer également la méthode qui a été employée pour en rechercher les portées avant de le mettre en service.

Pour calculer la portée, il est nécessaire de prédéterminer la caractéristique du feu à l'horizon, c'est-à-dire la répartition de l'intensité lumineuse dans le plan horizontal.

Cette mesure a pu être effectuée en laboratoire à l'aide d'un véritable crible lumineux constitué par une série de plaques métalliques verticales percées de trous en quinconces, de petit diamètre, rigoureusement calibrés et alignés sur des droites parallèles et horizontales.

En plaçant chaque réflecteur, éclairé par la source lumineuse, devant ce crible, on peut recueillir sur un écran les rayons lumineux parallèles, triant ainsi ceux qui, seuls, peuvent atteindre l'horizon. Puis, en faisant tourner le réflecteur devant l'appareil, on arrive ainsi à délimiter exactement, pour chaque position angulaire, la région active du miroir dans cette direction.

La figure 1 donne la caractéristique telle qu'elle a été mesurée sur l'un des réflecteurs. Les ordonnées représentent la valeur de l'intensité lumineuse en pour 100 de l'intensité maxima du faisceau. Les abscisses représentent la largeur du faisceau comptée en degrés et qu'on peut facilement traduire en temps, connaissant la vitesse angulaire. Cette caractéristique n'est pas symétrique, mais elle correspond bien à celles à laquelle conduit un calcul théorique assez laborieux et que je ne reproduis pas ici. Sa forme ramassée, plutôt rectangulaire, est particulièrement favorable à la visibilité aux grandes portées.

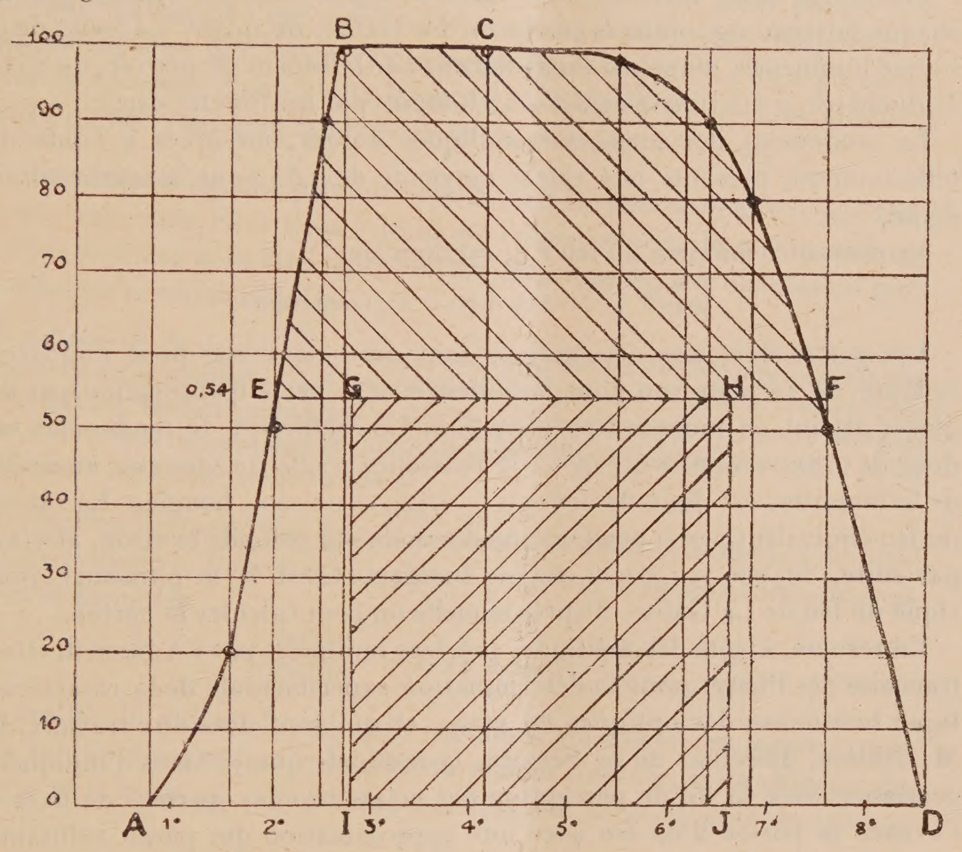
En appliquant à cette caractéristique la loi Blondel-Rey et en procédant par approximations successives, il est facile, à l'aide d'une méthode que nous avons indiquée précédemment, M. Blondel et moi (3), de construire un rectangle IGHJ, ayant pour base la constante a, et dont l'ordonnée est

(1) Séance du 15 septembre 1919.

(2) *Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 471.

(3) A. Blondel et J. Rey, *Sur la perception des lumières brèves à la limite de leur portée* (*Comptes rendus*, t. 153, 1911, p. 154), et Mémoire publié dans le

telle que la surface de ce rectangle est égale à l'aire EBCF; cette ordonnée représente alors l'intensité qui produit l'impression rétinienne à la limite de portée, à condition que l'œil puisse fixer le feu pendant un temps très prolongé.



On trouve ainsi que le feu fixe équivalent au phare de la Galite a une ordonnée F_0 égale à 0,54 pour 100 de l'ordonnée F_{max} correspondant à la puissance maxima.

J'ai indiqué précédemment (¹) que la valeur de ce feu fixe correspondait à une perception infinie qui, en pratique, n'est pas possible pour l'œil humain; la mobilité de l'œil ne permet pas de fixer l'horizon pendant plus de 0,4 seconde environ, ce qui correspond à un feu équivalent ayant

---

Journal de Physique, juillet-août 1911. — Voir aussi sur le même sujet : A. BLONDEL, *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 587; A. BLONDEL et J. REY, *Comptes rendus*, t. 162, 1916, p. 861, et *La Lumière électrique*, 15 juillet 1916.

(¹) J. REY, *Nouveau système de phares à réflecteurs métalliques*, Paris, 1913, p. 84 et suiv.

comme valeur $F'_0 = 1,5$ de la valeur du feu fixe; on a donc ici :

$$F'_0 = 1,5\ F_0 = 1,5 \times 0,54\ F_{max} = 0,81\ F_{max}.$$

Intensité pratique du feu. — La surface apparente ou section droite de chaque faisceau est, dans le phare de La Galite, de 9940^{cm^2}. L'éclat de la source lumineuse, manchon incandescent par la vapeur de pétrole, de 85^{mm} de diamètre, a été trouvé égal à 32,8 bougies par centimètre carré.

Le rendement des surfaces métalliques dorées, mesurées à l'aide du réflectomètre, présente une valeur moyenne de 0,85 pour la source considérée.

La puissance maxima du feu F_{max} est donc de

$$9940^{cm^2} \times 32^b,5 \times 0,85 = 277\,000 \text{ bougies.}$$

Les pertes dues aux occultations sont de 7 pour 100 pour l'appareil optique, de 12 pour 100 pour la lanterne, et la perte d'absorption par les glaces atteint en moyenne 10 pour 100. Le coefficient de rendement est donc de $0,81 \times 0,90 = 0,729$, et la puissance réelle du faisceau, au sortir de la lanterne, est donc de $277000 \times 0,729 = 202000$ bougies. La valeur du feu équivalent perçu pendant une durée de 0,4 seconde environ, atteint, par suite, $202000 \times 0,81 = 163500$ bougies. C'est là la puissance pratique du feu de La Galite, d'après laquelle on peut calculer la portée.

En résumé, à côté des méthodes précises indiquées par l'Administration française des Phares pour la détermination expérimentale de la caractéristique lumineuse des optiques en verre, et qui sont dues aux travaux de M. Ribière, directeur de ce Service, la méthode que je viens d'indiquer, combinée avec la loi de perception des éclats rapides, permet de fixer à l'avance la portée d'un feu avec une approximation qui paraît suffisante pour les besoins de la navigation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure stannique sur le sulfate diméthylique.* Note de MM. **Ch. Boulin** et **L.-J. Simon**, présentée par M. Ch. Moureu.

L'action des chlorures et bromures alcalins sur le sulfate diméthylique comporte deux phases successives (1): dans la première, du gaz chlorure de méthyle se dégage et il se produit un méthylsulfate alcalin; dans la seconde phase, qui chevauche la première, le méthylsulfate se décompose en pro-

(1) *Comptes rendus*, t. **169**, 1919, p. 435-437.

duisant un nouveau dégagement gazeux constitué cette fois par de l'oxyde de méthyle.

L'action du chlorure stannique comporte également deux phases chevauchant également l'une sur l'autre, mais ces deux phases comportent le dégagement d'un gaz unique, le chlorure de méthyle; si l'on a pu reconnaître la présence d'une petite quantité d'oxyde de méthyle, sa mesure a montré qu'elle était trop faible pour qu'on puisse en faire état.

I. La réaction peut se produire dès la température ordinaire; mais alors elle est très lente. Sa vitesse à froid est tellement réduite que le mélange des deux liquides peut être séparé en ses constituants, par distillation fractionnée sous pression réduite.

Un mélange de 48^g de chlorure stannique et 52^g de sulfate diméthylique soumis peu de jours après sa confection à la distillation sous pression réduite a restitué après fractionnement respectivement 43^g et 49^g de ses constituants. Un autre mélange de 26^g,5 de chlorure stannique et 156^g,5 de sulfate diméthylique a été résolu en ses constituants : 19^g et 147^g respectivement.

La réaction mutuelle des deux substances est donc assez lente à la température ordinaire. Pour être complète la réaction dure plusieurs semaines et peut se formuler

$$SnCl^4 + 2SO^2\begin{cases}OCH^3\\OCH^3\end{cases} = 2CH^3Cl + SnCl^2\begin{cases}OSO^2(OCH^3)\\OSO^2(OCH^3).\end{cases}$$

La moitié du chlore du chlorure stannique est libérée en même temps que la moitié des groupes méthylés du sulfate sous forme de chlorure de méthyle et il reste un solide blanc amorphe, le méthylsulfate de chlorostannyle.

Un mélange des deux substances fut abandonné à la température ordinaire dans un flacon bouché à l'émeri; au bout d'un mois on pouvait constater un léger dépôt blanc sur le fond et les parois du flacon; au bout de deux mois le contenu du flacon était entièrement pris en masse sous forme d'un solide blanc amorphe. A l'ouverture du flacon, le bouchon fut projeté violemment par l'effet de la pression gazeuse intérieure du chlorure de méthyle.

Le solide blanc traité par la potasse aqueuse se comporte comme l'indique la formule

$$SnCl^2\begin{cases}OSO^2(OCH^3)\\OSO^2(OCH^3)\end{cases} + 4KOH = Sn(OH)^4 + 2KCl + 2SO^2\begin{cases}OCH^3\\OK.\end{cases}$$

Cette réaction a été utilisée à l'analyse pour laquelle on a déterminé volumétriquement l'acidité et le chlore, gravimétriquement l'étain sous

forme d'oxyde stannique et par volumétrie gazeuse le carbone sous forme de gaz carbonique libéré par oxydation sulfo-chromique.

II. Si au lieu de laisser la réaction se poursuivre à froid on fait intervenir l'action de la chaleur, la réaction ne se limite pas à la formation de méthylsulfate de chlorostannyle; celui-ci subit à son tour une décomposition plus profonde; le chlore s'élimine complètement sous forme de chlorure de méthyle et, si l'on élève la température jusqu'à 200°, il ne reste finalement qu'un résidu solide amorphe de sulfate stannique

$$SnCl^2\begin{matrix}\diagup OSO^2(OCH^3)\\ \diagdown OSO^2(OCH^3)\end{matrix} = 2CH^3Cl + (SO^4)^2Sn.$$

La réaction du chlorure stannique sur le sulfate diméthylique se déclanche vivement à la température d'ébullition du chlorure stannique (114°) et elle s'accompagne d'un abondant dégagement gazeux. En quelques minutes, le mélange liquide du ballon s'épaissit, se boursoufle et se transforme finalement en un solide blanc amorphe. Si la température ne dépasse pas 120°, ce que l'on observe, c'est une réaction complexe procédant de la superposition des deux réactions signalées plus haut.

L'emploi d'un excès de sulfate diméthylique ne modifie pas qualitativement le phénomène; mais il semble favoriser la seconde réaction, c'est-à-dire la formation de sulfate stannique par rapport à celle du méthylsulfate de chlorostannyle, autrement dit l'élimination plus prononcée du chlorure de méthyle. On constate en même temps, par combustion eudiométrique du mélange gazeux, l'apparition d'une petite quantité d'oxyde de méthyle, prévue d'ailleurs par l'étude du bilan analytique de la réaction.

Remarque. — Cette méthode conduit au sulfate stannique sans élévation excessive de température; à côté de ce sel ne se produit rien autre que le gaz chlorure de méthyle et l'emploi d'un excès de sulfate diméthylique n'est pas à redouter puisque sous pression réduite il est volatil au-dessous de 100°. Il est permis de supposer, au risque d'être contredit par les faits, que cette méthode pourrait être appliquée à l'obtention générale des sulfates des métaux multivalents (ceux de sesquioxyde par exemple) sous un état physique propre à une étude dont les remarquables recherches de M. Recoura ont montré la complexité.

La séance est levée à 16 heures.

A. Lx.